

IDS

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07196371  
 PUBLICATION DATE : 01-08-95



I

APPLICATION DATE : 29-12-93  
 APPLICATION NUMBER : 05352316

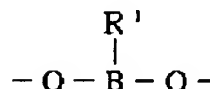


II

APPLICANT : TONEN CORP;

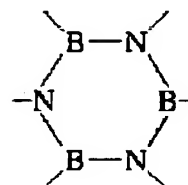
INVENTOR : ISODA TAKESHI;

INT.CL. : C04B 35/571 C04B 38/00 C08G 77/62  
 H01L 35/24 H02K 57/00



III

TITLE : PRODUCTION OF SiC FOR  
 THERMOELECTRIC GENERATING  
 DEVICE



IV

ABSTRACT : PURPOSE: To produce porous SiC suitable for a thermoelectric generating device by pyrolyzing a block copolymer composed of polyborosilazane blocks and thermoplastic silicon-containing polymer blocks.

CONSTITUTION: This silicon carbide for a thermoelectric generating device is produced by pyrolyzing a thermosetting copolymer composed of polyborosilazane blocks (A) having 200 to 20000 number-average molecular weight and thermoplastic silicon-containing polymer blocks (B) having 100 to 50000 number-average molecular weight. The number-average molecular weight of this thermosetting copolymer is 300 to 500000 and the block (A) is a polysilazane block containing cross-linking bonds represented by formula I, II, III or IV mainly in the polysilazane and having a B/S atomic ratio within a range of 0.01 to 3. The ratio of Si atoms contained in the block (A) to Si atoms contained in the block (B) is 9/1 to 1/9. The produced silicon carbide is a porous silicon carbide preferably having 0.32 to 2.56g/cm<sup>3</sup> density and characteristics of a p-type semiconductor.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196371

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/571

38/00

3 0 4 Z

C 0 8 G 77/62

NUM

H 0 1 L 35/24

C 0 4 B 35/ 56 1 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-352316

(22) 出願日 平成5年(1993)12月29日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 舟山 徹

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中原 浩彦

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 磯田 武志

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 復代理人 弁理士 宇井 正一 (外5名)

(54) 【発明の名称】 熱電発電素子用 S i C の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 熱電発電素子用に好適な多孔質 S i C 系セラミックスを提供する。

【構成】 ポリボロシラザンブロック A と熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロック B の共重合体 (好ましくは B 中の S i / A 中の S i の原子比 9 / 1 ~ 1 / 9) を熱分解して p - S i C を得る。ベルヒドロポリシラザンブロック C と熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロック D の共重合体 (好ましくは D 中の S i / C 中の S i の原子比 9 / 1 ~ 1 / 9) を熱分解して n - S i C を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が200～50,000のポリボロシラザンブロックAと数平均分子量が100～50,000の熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックBとからなる数平均分子量が300～500,000のブロック共重合体を熱分解して得ることを特徴とする熱電発電素子用炭化ケイ素の製造方法。

【請求項2】 数平均分子量が200～50,000のポリボロシラザンブロックAと数平均分子量が100～50,000の熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックBとからなる数平均分子量が300～500,000のブロック共重合体であって、前記ブロックAが主としてポリシラザンに下記一般式(i)または(ii)または(iii)または(iv)で表わされる架橋結合を有し、B/Si原子比が0.01～3の範囲内のポリボロシラザンブロックであり、かつブロックAに含まれるSiのブロックBに含まれるSiに対する原子比が9/1以下1/9以上であることを特徴とする熱硬化性共重合体を熱分解して密度が0.32g/cm<sup>3</sup>以上2.56g/cm<sup>3</sup>以下のP型半導性の多孔質炭化ケイ素を得ることを特徴とする熱電発電素子用炭化ケイ素の製造方法。

## 【化1】



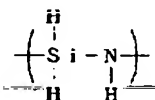
(式中、R'は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アミノ基、又はアミノ基であり、R<sup>2</sup>はR'のうち窒素原子を有する基の窒素原子に結合している残基である。式(iv)では各3個の窒素原子及びボウ素原子からなる各6個の原子のうち少なくとも2個が架橋に使われ、残りの原子にはR'が結合することができる。)

【請求項3】 数平均分子量が100～50,000のベルヒドロポリシラザンブロックCと数平均分子量が100～50,000の熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックDとからなる数平均分子量が300～500,000のブロック共重合体を熱分解して得ることを特徴とする熱電発電素子用炭化ケイ素の製造方法。

【請求項4】 数平均分子量が100～50,000の

ベルヒドロポリシラザンブロックCと数平均分子量が100～50,000の熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックDとからなる数平均分子量が200～500,000のブロック共重合体であって、前記ブロックAが主として式

## 【化2】



で表される繰り返し単位からなる骨格を有するベルヒドロシラザンブロックであり、かつ、ブロックCに含まれるSiのブロックDに含まれるSiに対する原子比が9/1以下1/9以上であることを特徴とする熱硬化性共重合体を熱分解して密度が0.32g/cm<sup>3</sup>以上2.56g/cm<sup>3</sup>以下のn型半導性の多孔質炭化ケイ素を得ることを特徴とする熱電発電素子用炭化ケイ素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱電発電素子用多孔質SiC系セラミックスの製造方法に係る。

## 【0002】

【従来の技術】 多孔質β-SiCは熱電発電特性に優れており、ポリカルボシランと中空β-SiC粉末から得られることは知られている(表面Vol. 31, No. 3, p.234-242(1993))。また、粉末β-SiCに焼結助剤を加えずに焼成することにより、密度の低い焼結体を得られることは広く知られている。

【0003】 一方、ポリカルボシランとベルヒドロポリシラザンとからβ-SiCが得られること(特開平5-86200)、及びポリカルボシランとポリボロシラザンとからBを含有するSiCが得られること(特開平4-13885)は本出願人が既に開示している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ポリカルボシランと中空β-SiCから得られる多孔質体はn型半導性しか示されない。また、粉末β-SiCを用い、粉末冶金法により得た低密度焼結体は、その多孔度の制御が困難であった。そこで、本発明は熱電発電素子用に好適な多孔質SiCを製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、数平均分子量が200～50,000のポリボロシラザンブロックAと数平均分子量が100～50,000の熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックBとからなる数平均分子量が300～500,000のブロック共重合体、好ましくは、前記ブロックAが主としてポリシラザンに下記一般式(i)または(ii)または

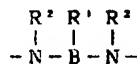
(iii)または(iv)で表わされる架橋結合を有し、B/Si原子比が、0.01~3の範囲内のポリボロシラザンブロックであり、かつブロックAに含まれるSiのブロックBに含まれるSiに対する原子比が9/1以下1/9以上であることを特徴とする熱硬化性共重合体を熱分解して、好ましくは、密度が0.32g/cm<sup>3</sup>以上2.56g/cm<sup>3</sup>以下のP型半導性の多孔質炭化ケイ素を得ることを特徴とする熱電発電素子の製造方法を提供する。

[0006]

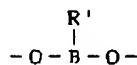
(化3)



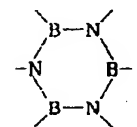
(i)



(ii)



(iii)

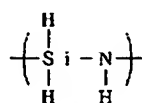


(iv)

[0007] (式中、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、水酸基、又はアミノ基であり、R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>のうち窒素原子を有する基の窒素原子に結合している残基であり、式(iv)では各3個の窒素原子及びボウ素原子からなる合計6個の原子のうち少なくとも2個が架橋に使われ、残りの原子にはR<sup>1</sup>が結合することができる。)また、同様に、本発明は、数平均分子量が100~500,000のベルヒドロポリシラザンブロックCと数平均分子量が100~500,000の熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックDとからなる数平均分子量が200~500,000のブロック共重合体、好ましくは、前記ブロックAが主として式

[0008]

(化4)



[0009]で表される繰り返し単位からなる骨格を有するベルヒドロシラザンブロックであり、かつ、ブロックCに含まれるSiのブロックDに含まれるSiに対する原子比が9/1以下1/9以上であることを特徴とする熱硬化性共重合体を熱分解して、好ましくは、密度が0.32g/cm<sup>3</sup>以上2.56g/cm<sup>3</sup>以下のn型半導

性の多孔質炭化ケイ素を得ることを特徴とする熱電発電素子の製造方法を提供する。

[0010] ポリカルボシランとベルヒドロポリシラザンとから熱硬化性共重合体を作製し、N<sub>2</sub>中で焼成することにより、n型半導性のSiCが、ポリカルボシランとポリボロシラザンとから熱硬化性共重合体を作製し、Ar中で焼成することによりP型半導性SiCが得られる。より詳しく述べると、ポリカルボシランをCCl<sub>4</sub>

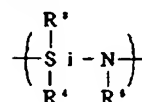
で加熱することにより、Si-H結合の一部をSi-C結合に置きかえる。Si-C結合を有するポリカルボシランをNH<sub>3</sub>存在下で溶媒中でベルヒドロポリシラザン、または、ポリボロシラザンと加熱する。ポリカルボシラン/ベルヒドロポリシラザン(Si比)=9/1~1/9の範囲が好ましい。これよりポリカルボシランが多いとフリー炭素が多く析出し、望ましくない。また、これよりベルヒドロポリシラザンが多いと窒化ケイ素が析出し、望ましくない。同様な理由によりポリカルボシラン/ポリボロシラザン(Si比)=9/1~1/9の範囲が好ましい。これら熱硬化性共重合体の製造法については、特開平5-86200号公報、特願平4-13885号、特願平5-270760号に記載されている。

[0011] ポリボロシラザンブロックと熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックの共重合体から説明する。ポリボロシラザンは加熱するだけでSi-H結合又はN-H結合を有する多くの熱可塑性ケイ素含有ポリマーと結合するが、ポリボロシラザンブロックと熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックとからなる共重合体は、ポリボロシラザンブロックと熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックとが主鎖同士で結合した構造、あるいはこれらのブロックの側鎖基が反応して架橋した構造、あるいはその両方を有する構造であることができる。熱可塑性ケイ素含有ポリマー内に官能基が存在する場合にはポリボロシラザンは加熱するだけで多くの熱可塑性ケイ素含有ポリマー中の官能基と反応し結合を形成する。官能基がないとき、あるいは反応性が低いときは、熱可塑性ケイ素含有ポリマーの末端或いは側鎖に反応性の基を導入することにより、容易に結合を形成させることができる。

[0012] 用いるポリボロシラザンは、主として一般式(i):

[0013]

(化5)



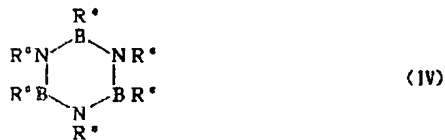
(i)

[0014] (式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはこれらの基以外でケイ素に直結する基が炭素である基、アルキルシリル基、アルキル

アミノ基、アルコキシ基を表わす。但し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ の少なくとも1個は酸素原子であり、好ましくは $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のすべてが酸素原子である。)で表わされる単位からなる主骨格を有する数平均分子量が約100~5万のポリシラザンと、一般式(II)、(III)、(IV)又は(V):

[0015]

(化6)



[0016] (これらの式中、 $R^6$ は同一でも異なってもよく、酸素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20個を有するアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、水酸基又はアミノ基であり、 $L$ は $B(R^6)_2$ と錯体を形成する化合物である。)で表わされるホウ素化合物を反応させて得られるホウ素/ケイ素原子比が0.01~3の範囲内かつ数平均分子量が約200~50,000のポリボロシラザンを用いることができる(詳しくは特開平2-84437公報を参照されたい)。上記のポリシラザン(I)がベルヒドロポリシラザンの場合、熱硬化性に優れる、共重合体のセラミック収率を向上させる、セラミックス中の遊離炭素の発生を抑制できる、セラミックスが高温まで非晶質~微結晶構造を保持する、等の利点がある。

[0017] ポリボロシラザンはSi-H、N-H結合があり、反応性が大きいので共重合化が容易であり、かつ熱硬化性であるので、最適である。またSi-C前駆体ポリマーとの共重合化においては、B量を自由に制御することが可能なので、セラミックスの微細構造を制御することがある。ポリボロシラザンの分子量は、数平均分子量で200~50,000の範囲のものを用いる。分子量がこれより小さいとセラミック収率に優れた高分子量の共重合体を得られない。またこれより大きいと重合によりゲル化する。

[0018] 用いることができる熱可塑性ケイ素含有ポリマーは、主鎖にケイ素を含むポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリシラザンなどであることができ、特に炭化ケイ素系前駆体ポリマーであるポリカルボシラン、ポリシラスチレン、ポリカルボシラスチレン、メデルポリシラン、フェニルポリシラン、ポリチタ

ノカルボシラン、ポリジルコノカルボシラン、ポリジシラザン等を好ましく用いることができる。これらのポリマーがポリボロシラザンと反応する基を有する場合には直接両ポリマーを混合、加熱することにより共重合体が生成する。ポリボロシラザンと反応する基にはアミド基、イミド基、ヒドロシリル基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、ケト基、ハロゲン原子、エポキシ基等がある。

[0019] 熱可塑性ケイ素含有ポリマーの分子量は、数平均分子量で100~50,000の範囲のものを用いる。分子量がこれより小さいと反応中に揮発し、ポリマー収率が低い。またこれより大きいと重合により共重合体がゲル化する。上記の如く、多くの熱可塑性ケイ素含有ポリマーとポリボロシラザンは直接加熱すると結合を形成する。通常、溶媒を用いるが、溶媒は熱可塑性ケイ素含有ポリマー及びポリボロシラザンと反応しないものであればよく、例えば塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、プロモホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1,2-ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素類、ピリジン、ピコリン、トリエチルアミン等の3級アミン類及びこれらの混合溶媒である。反応温度は限定するわけではないが、0~300℃の範囲が好ましい。反応時間は、通常、30分以上あればよい。

[0020] また、熱可塑性ケイ素含有ポリマーがポリボロシラザンと反応する基を有する場合も、有していない場合も、架橋結合させるために、さらに金属化合物を添加することができる。架橋結合を形成する金属化合物としては、例えば、B、Al、Ti、Zr、Hf、等のハロゲン化物、水酸化物、アルキル化物、アルコキシド、アセチルアセトナート、メタロセン等を用いることができる。これらの金属化合物はポリボロシラザンのケイ素、窒素あるいはホウ素原子に結合している酸素原子あるいは側鎖基と反応し、また熱可塑性ケイ素含有ポリマーの側鎖基と反応して、主として、ポリボロシラザンのケイ素、窒素あるいはホウ素原子と熱可塑性ケイ素含有ポリマーの主鎖を構成するケイ素等の原子とを金属原子を介して結合した架橋結合を形成する。あるいは、熱可塑性ケイ素含有ポリマーの側鎖基中の反応性部位と反応して側鎖を介して架橋結合を形成する。このような架橋結合を導入することによりポリボロシラザンの熱硬化性を十分に反映した共重合体を得ることができる。

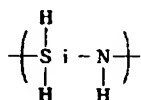
【0021】架橋結合を形成するための金属化合物の量は、出発ポリマー中のケイ素原子の合計に対する金属原子の原子数比が500以下が好ましい。こうして、本発明によれば、熱可塑性ケイ素含有ポリマーとポリボロシラザンとが直接結合して得られる熱硬化性共重合体と共に、熱可塑性ケイ素含有ポリマー及びポリボロシラザンに金属化合物を添加して混合反応させて得られる熱硬化性共重合体も提供される。得られる共重合体の分子量は一般に300~500,000の範囲である。この分子量が大きすぎると、ゲルを形成し、溶媒に対する溶解性が著しく悪くなる。

【0022】次に、ベルヒドロポリシラザンブロックと熱可塑性ケイ素含有ポリマーの共重合体について説明する。上記と同様、ベルヒドロポリシラザンは加熱するだけでSi-H結合又はN-H結合を有する多くの熱可塑性ケイ素含有ポリマーと結合するが、ベルヒドロポリシラザンブロックと熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックとからなる共重合体は、ベルヒドロポリシラザンブロックと熱可塑性ケイ素含有ポリマーブロックとが主鎖同志で結合した構造、あるいはこれらのブロックの側鎖基が反応して架橋した構造、あるいはその両方を有する構造であることができる。熱可塑性ケイ素含有ポリマー内に官能基が存在する場合にはベルヒドロポリシラザンは加熱するだけで多くの熱可塑性ケイ素含有ポリマー中の官能基と反応し結合を形成する。官能基がないとき、あるいは反応性が低いときは、熱可塑性ケイ素含有ポリマーの末端或いは側鎖に反応性の基を導入することにより、容易に結合を形成させることができる。

【0023】用いるベルヒドロポリシラザンは、式

【0024】

【化7】



【0025】で表される繰り返し単位からなる骨格を有する、すなわち側鎖がすべて水素原子であるポリシラザンであり、主として鎖状であるが、環状部分を含み、さらに架橋構造を有することができる。このようなベルヒドロポリシラザンとしては、ジクロロシラン・ピリジニル錯体のアンモノリシスで得られるベルヒドロシラザンオリゴマー（特公昭63-16325号公報）、このオリゴマーを塩基性溶液中で加熱して得られる無機高重合体（特開平1-138108号公報）、オリゴマーをアミノニア等と反応させて得られる改質ポリシラザン（特開平1-138107号公報）などを用いることができる。ベルヒドロポリシラザンはSi-H、N-H結合があり、反応性が大きいので共重合化が容易であり、かつ熱硬化性であるので、本発明の目的に最適である。またSi-C前駆体ポリマーとの共重合化においては、繰り返

し単位にCが存在しないのでSi-C前駆体ポリマーの最大の欠点である遊離炭素の残留を抑制する効果がある。

【0026】ベルヒドロポリシラザンの分子量は、数平均分子量で100~50,000の範囲のものを用いる。分子量がこれより小さいとセラミックス収率に優れた高分子量の共重合体が得られない。またこれより大きいと重合によりゲル化する。用いることができる熱可塑性ケイ素含有ポリマーは、主鎖にケイ素を含むポリシラン、ポリカルボシラン、ポリシロキサン、ポリシラザンなどであることができ、特に炭化ケイ素系前駆体ポリマーであるポリカルボシラン、ポリシラスチレン、ポリカルボシラスチレン、メチルポリシラン、フェニルポリシラン、ポリチタノカルボシラン、ポリジルコノカルボシラン、ポリジシラザン等を好ましく用いることができる。これらのポリマーがベルヒドロポリシラザンと反応する基を有する場合には直接両ポリマーを混合、加熱することにより共重合体が生成する。ベルヒドロポリシラザンと反応する基にはアミド基、イミド基、ヒドロシル基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、ケト基、ハロゲン原子、エポキシ基等がある。

【0027】熱可塑性ケイ素含有ポリマーについては前記と同様である。反応温度は限定するわけではないが、0~300℃の範囲が好ましい。反応時間は、通常、30分以上あればよい。上記の如き熱硬化性共重合体を熱分解することにより、多孔質セラミックスが得られるが、多孔度の制御は、ベルヒドロポリシラザン及びポリボロシラザンの分子量を制御することで可能である。すなわちMn=1500以下の液体状ベルヒドロポリシラザン及びポリボロシラザンを用いれば、相対密度10%の発泡体得られる。また、Mn=2000以上の固体状ベルヒドロポリシラザン及びポリボロシラザンを用いて合成した熱硬化性共重合体を溶媒除去後、成型、焼成して相対密度80%までのセラミックス成形体得られる。場合によっては、発泡助剤を添加することも可能である。

【0028】熱電発電素子としては、ある程度結晶化しているSi-Cが好ましいので、焼成温度は好ましくは1700℃以上、より好ましくは1800℃以上である。なお、熱電発電素子について、前記引用の雑誌「表面」の論文を参照して、簡単に説明すると下記の如くである。すなわち、固体の両端に温度差をつけると、熱起電力が発生する（ゼーベック効果）。温度差を駆動力にして、固体中の電流キャリアが高温側から低温側へ流れ、フェルミレベルの傾きとキャリアの偏りに基づく電場が釣り合う形で起電力が発生するのである。キャリアが電子であれば低温側にマイナスの電荷が、ホールであればプラスの電荷が溜ることになるので、温度差1K当りの熱起電力としてゼーベック係数（符号を含む）αを次式で定義すれば、その符号を持つキャリアが存在することが分かる。

【0029】

【数1】

$$\alpha = - \frac{\Delta V}{\Delta T} = - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1}$$

【0030】つまり、 $\alpha > 0$ ならば正の電荷を持つキャリアが、 $\alpha < 0$ ならば負の電荷を持つキャリアが存在することになる。熱電エネルギー変換は、この原理に基づいて熱エネルギーを電気エネルギーに変換することをいう。図1に示すように、例えばp型とn型半導体を直列につないで、一方を加熱、他方を冷却してやると両者の熱起電力が加算されて現れ、負荷につなぐと電流を取り出すことができる。いわゆる熱電池が形成されるのである。このように、p-n-p-n…の直列回路を多数組み合わせることによって大電力を取り出すことを、特に熱電発電と呼ぶ。

【0031】

【作用】熱硬化性共重合体の原料ポリマーの分子量を制御することにより、熱電発電素子に好適な多孔度を有するセラミックス成形体が容易に得られる。また、Bを含む熱硬化性共重合体をAr中で焼成することでp型半導性のSiCがBを含まない熱硬化性共重合体をN<sub>2</sub>中で焼成することでn型半導性のSiCが得られる。ここで得られたp型とn型半導性SiCをp-n-p-nで組んで素子を作製するが、熱膨張のミスマッチによる問題は生じない。熱硬化性共重合体を熱分解して得られるセラミックスは強度に優れているため、熱電発電に必要な強度、耐熱衝撃性を有する素子が容易に得られる。

【0032】

【実施例】

参考例1

内容積11の四つロプラスコにガス吹き込み管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つロプラスコに脱気した乾燥ピリジン490mlを入れ、これを氷冷した。次にジクロロシラン51.6gを加えると白色固体状のアダクト(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>・2C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア10gを吹き込んだ。

【0033】反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ピリジンをういて洗浄した後、更に窒素雰囲気下で濾過して、濾液550mlを得た。濾液5mlから溶媒を減圧留去すると樹脂固体ベルヒドロポリシラザン0.102gが得られた。得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ、980であった。また、このポリマーのIR(赤外吸収)スペクトル(溶媒:乾燥o-キシレン;ベルヒドロポリシラザンの濃度:10.2g/l)を検討すると、波数(cm<sup>-1</sup>)3350及び1175のNHに基づく吸収;2170のSiHに基づく吸

収;1020~820のSiH及びSiNSiに基づく吸収を示すことが確認された。またこのポリマーの<sup>1</sup>H NMR(プロトン核磁気共鳴)スペクトル(60MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>/基準物質TMS)を検討すると、いずれも幅広い吸収を示していることが確認された。即ちδ4.8及び4.4(br, SiH);1.5(br, NH)の吸収が確認された。

【0034】得られたベルヒドロポリシラザンのピリジン溶液(ベルヒドロポリシラザンの濃度:5.04重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア2.8g(0.165mol)を加えて密閉系で80℃で6時間攪拌しながら反応を行なった。この間大量の気体が発生した。反応前後で圧力は1.2kg/cm<sup>2</sup>上昇した。室温に冷却後、乾燥o-キシレン200mlを加え、圧力3~5mmHg、室温50~70℃で溶媒を除いたところ、5.22gの白色粉末が得られた。この粉末は、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムおよびその他の有機溶媒に可溶であった。

【0035】前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより測定したところ2440であった。また、そのIRスペクトル(溶媒:o-キシレン)の分析の結果、波数(cm<sup>-1</sup>)3350および1175のNHに基づく吸収;2170のSiHに基づく吸収;1020~820のSiHおよびSiNSiに基づく吸収を示すことが確認された。さらに、前記重合体粉末の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, TMS)を分析したところ、いずれも幅広い吸収を示している。すなわちδ4.8(br, SiH<sub>2</sub>), δ4.4(br, SiH<sub>2</sub>), δ1.5(br, NH)の吸収が観測された。(SiH<sub>2</sub>)/(SiH<sub>3</sub>)=4.1であった。

【0036】参考例2

参考例1で得られたベルヒドロポリシラザンのピリジン溶液(ベルヒドロポリシラザンの濃度;5.10重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、トリメチルボレート4.0cc(0.035mol)を加え密閉系で160℃で3時間攪拌しながら反応を行なった。反応前後で圧力は1.0kg/cm<sup>2</sup>上昇した。発生した気体はガスクロマトグラフィー(GC)測定により、水素およびメタンであった。室温に冷却後、乾燥o-キシレン100mlを加え、圧力3~5mmHg、温度50~70℃で溶媒を除いたところ、5.45gの白色粉末が得られた。この粉末は、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムおよびその他の有機溶媒に可溶であった。

【0037】前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより測定したところ、2100であった。また、そのIRスペクトルの分析の結果、波数(cm<sup>-1</sup>)3350および1175のNHに基づく吸収;2170のSiHに基づく吸収;1020~820のSiHおよびSiNSiに基づく吸収;2960, 2940, 2840のCHに基づく吸収;1090のSiOに基づく吸収;155

0~1330のBO/BNに基づく吸収を示すことが確認された。さらに前記重合体粉末の<sup>1</sup>HNMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>, TMS)を分析した結果、δ4.8 (br, SiH<sub>2</sub>)、δ4.7 (br, OSiH<sub>2</sub>)、δ4.4 (br, SiH<sub>3</sub>)、δ3.6 (br, CH<sub>3</sub>O)、δ1.4 (br, NH)の吸収が観測された。また、前記重合体の元素分析結果は、重量基準でSi:42.4%, N:25.9%, C:8.8%, O:12.7%, B:7.0%, H:3.8%であった。

#### 【0038】参考例3

ポリカルボシラン(信越化学製)100gを300mlのCCl<sub>4</sub>に溶解し、N<sub>2</sub>中、12時間加熱還流した。室温に冷却後、減圧蒸留により白色粉末が得られた。この粉末はトルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム及びその他の有機溶媒に可溶であった。

【0039】前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより測定したところ、1600で原料のポリカルボシランと変わりなかった。元素分析により、Clが4.6wt%認められた。

#### 実施例1

参考例3で得られたClを含有するポリカルボシラン5.0gと参考例2で得られたポリボロシラザン10gを400mlのm-キシレンに溶解し、乾燥ピリジンを400mlを加え、ピリジン/キシレン混合溶液を調製した。この溶液を1000mlオートクレーブに導入し、安定化剤としてヘキサメチルジシラザン25ml、無水アンモニア15gを加え、120℃で1時間反応を行った。室温に冷却後、圧力3~7mmHg、温度50~70℃で生成物溶液の濃縮を行った。副生成物のNH<sub>4</sub>Clを濾別後、溶媒を除いたところ、白色粉末が45g得られた。この粉末はトルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム及びその他の有機溶媒に可溶であった。

【0040】前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより測定したところ、2100であった。また、IRスペクトルの分析の結果波数(cm<sup>-1</sup>)3350および1170のNHに基づく吸収;2170及び2120のSi-Hに基づく吸収;1020~820のSi-NSiに基づく吸収;1250のSi-CH<sub>3</sub>に基づく吸収;1100のSi-Oに基づく吸収;2950, 2900, 2880のCHに基づく吸収;1550~1300のBO/BNに基づく吸収が確認された。更に、前記重合体粉末の<sup>1</sup>HNMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>, TMS)を分析したところ、いずれも幅広い吸収を示している。すなわちδ4.8ppm (SiH<sub>2</sub>/SiH)、δ4.3ppm (SiH<sub>3</sub>)、δ0.2ppm (SiCH<sub>3</sub>)、δ3.5ppm (OCH<sub>3</sub>)、δ1.4ppm (NH)の吸収が観測された。

【0041】前記重合体粉末をm-キシレンに溶解し、3.0wt%の溶液を調整し、10mmφの成形型に流し込み

溶媒を除き、成形体を作製した。この成形体をAr中、1800℃で熱分解したところ、1.44g/cm<sup>3</sup>(相対密度45%)の黒灰色多孔体が65wt%の収率で得られた。ゼーベック係数を測定したところ、正の値を示し、p型半導性であることが確かめられた。熱電変換材料の性能を示す性能指数Zは

【0042】

【数2】

$$Z = \frac{\sigma \alpha^2}{K} \quad \sigma: \text{導電率}, \alpha: \text{ゼーベック係数}, K: \text{熱伝導率}$$

【0043】であらわされる。得られた多孔体のZ=8×10<sup>-4</sup>[K<sup>-1</sup>](1000℃)であった。XRDでα-SiCとβ-SiCが認められた。

#### 実施例2

参考例3で得られたClを含有するポリカルボシラン5.0gと参考例1で得られたポリヒドロポリシラザン10gを400mlのm-キシレンに溶解し、乾燥ピリジンを400mlを加え、ピリジン/キシレン混合溶液を調製した。この溶液を1000mlオートクレーブに導入し、安定化剤としてヘキサメチルジシラザン25ml、無水アンモニア15gを加え、120℃で1時間反応を行った。室温に冷却後、圧力3~7mmHg、温度50~70℃で生成物溶液の濃縮を行った。副生成物のNH<sub>4</sub>Clを濾別後、溶媒を除いたところ、白色粉末が45g得られた。この粉末はトルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルム及びその他の有機溶媒に可溶であった。

【0044】前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより測定したところ、1900であった。また、IRスペクトルの分析の結果波数(cm<sup>-1</sup>)3350および1170のNHに基づく吸収;2170及び2120のSi-Hに基づく吸収;1020~820のSi-NSiに基づく吸収;1250のSi-CH<sub>3</sub>に基づく吸収;2950, 2900, 2880のCHに基づく吸収;に基づく吸収が確認された。更に、前記重合体粉末の<sup>1</sup>HNMRスペクトル(CDCI<sub>3</sub>, TMS)を分析したところ、いずれも幅広い吸収を示している。すなわちδ4.8ppm (SiH<sub>2</sub>/SiH)、δ4.3ppm (SiH<sub>3</sub>)、δ0.2ppm (SiCH<sub>3</sub>)、δ1.4ppm (NH)の吸収が観測された。

【0045】前記重合体粉末を10mmφの鋳剤に成形後、N<sub>2</sub>中、1800℃で熱分解したところ、1.90g/cm<sup>3</sup>(相対密度59%)の緑色多孔体が60wt%の収率で得られた。ゼーベック係数を測定したところ、負の値を示し、n型半導性であることが確かめられた。性能指数Z=1×10<sup>-5</sup>[K<sup>-1</sup>](1000℃)であった。XRDでβ-SiCと少量のα-SiCが認められた。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、熱電発電素子に好適な多孔質SiCが得られる。特に原料ポリマー及び焼成劣

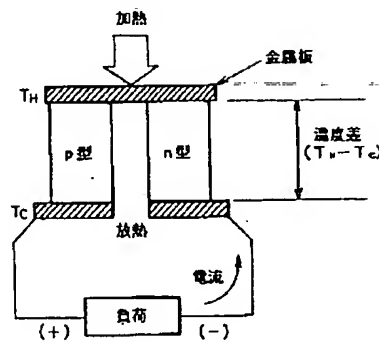
阻気の制御により、p型及びn型半導性SiCが共に得られ、素子作製後の熱膨張差による割れ等の問題が生じない。また、強度、耐熱衝撃性に優れた多孔質SiCを

所望形状に容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱電発電の原理説明図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 2 K 57/00